

リोटロピック秩序系における流動場誘起構造転移のダイナミクス

首都大院理工・教授 加藤 直

本研究グループでは、両親媒性分子が形成するリोटロピック相において、流動場により誘起される構造転移に関する非平衡ダイナミクスの解明を目的としている。今年度行った研究のうち、(1) 界面活性剤系のクラフト転移に伴うゲル状ラメラドメインの形態変化、(2) ずり流動場による界面活性剤ラメラ/オニオン転移、(3) ピッカリング・エマルションにおける粒子吸着のダイナミクス の結果を以下に示す。

1. クラフト転移に伴うゲル状ラメラドメインの形態変化

界面活性剤水溶液ではクラフト温度と呼ばれる温度以下で界面活性剤分子の疎水基がゲル状の2分子膜のラメラ構造と過剰水の共存相となる（クラフト転移）。このラメラドメインは過剰水中において μm 以上のスケールで一様に分散し、系全体としてゾルあるいはゲル状の性質を示すことが多く、リンスなどの成分として応用されている。クラフト転移で特徴的なのが、転移後の構造が数日から数ヶ月という長い時間を経て形成されることであり、転移 pathway にも大きく依存した非平衡構造となることである。本研究では、クラフト転移に伴う非平衡構造を明らかにする目的で、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤、 C_{16}E_7 /水、 C_{16}E_6 /水系におけるゲル状ラメラ構造の形成過程をX線小角散乱および光学顕微鏡により調べた。その結果、図 1A, B で示すように、 C_{16}E_7 系では過剰水の中に取り囲むベシクル構造を、 C_{16}E_6 系では紐状のラメラドメイン構造が形成されることを見出し、たった一つの親水基の違いがその構造形態に大きな違いをもたらすことを発見した。また、 C_{16}E_6 系では温度ジャンプ先や降温速度にはほとんど依存せず、温度ジャンプ後1分以内にはほぼ紐状ラメラドメインのネットワーク構造が形成されるのに対し、 C_{16}E_7 系では温度やジャンプ速度に依存して構造形成過程が変化し、初期の構造変化の速さも数10分程度と遅いことが分かった。さらに初期段階での構造変化に注目すると、図 1C のように平板状のラメラドメインが徐々に丸く閉じていく様子が見えた。また、温度ジャンプ先によってはベシクルの形が瓢箪型になり、 12°C ではベシクルから紐状ラメラドメインへと変化する様子も観察された（図 1D）。

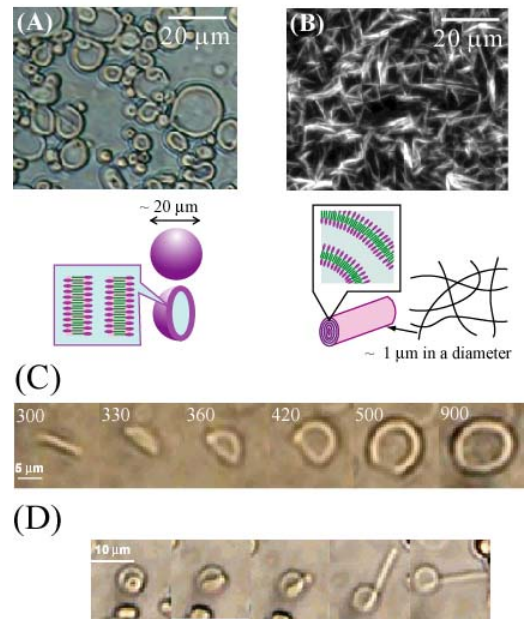


図 1: (A) C_{16}E_7 /水系、(B) C_{16}E_6 /水系の平行および直行ニコル顕微鏡画像。(C) C_{16}E_7 /水系におけるベシクル形成の様子。平板状のラメラドメインが過剰水を内側にして丸く閉じていく様子が見える。(D) C_{16}E_7 /水系で温度ジャンプ先 12°C での画像。ベシクルが瓢箪型→紐状へと変形している。

2. 非イオン界面活性剤系におけるずり流動場誘起ラメラ/オニオン相転移の追跡

界面活性剤ラメラ相がずり流動場によりオニオン相(多重膜ベシクルのみで充填された相)に転移することが15年ほど前にRouxらにより見出されて以来、種々の系で同様の転移が報告されているが、転移の機構は未だに確立されていない。われわれは最近非イオン界面活性剤C₁₆E₇/水系における小角光散乱/ずり応力同時測定(Rheo-SALS)およびX線小角散乱/ずり応力同時測定(Rheo-SAXS)により、一定ずり速度下の温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移を見出し、昨年度は転移温度近傍におけるRheo-SAXS測定により、オニオン形成に先立って膜のparallel配向が突然強くなり、次いでparallel配向の激減とperpendicular配向の急増、粘度・繰返し距離の急増が起こることを見出した。これらの結果は転移機構に対する新しい知見を与えるものである。今年度はこれらの結果の再現性を確認すると共に、一定温度下においてずり速度を上昇させてRheo-SAXS測定を行い、同様のSAXS強度の変化を観測した。また他の同属系のずり応力測定により、C₁₆E₆系ではC₁₆E₇系よりも広い濃度範囲においてラメラ→オニオン転移が起こること、C₁₄E₄/C₁₄E₆混合系では温度変化に伴いラメラ→オニオン→ラメラ転移が起こることを示唆する結果を得た。

3. ピッカリング・エマルションにおける粒子吸着のダイナミクス

油と水のように互いに非相溶な液体から成るエマルションの安定化には、通常、界面活性剤が用いられる。一方、コロイド粒子や粉体粒子を使ってエマルションを安定化することもできる。このようなエマルションは「ピッカリング・エマルション」と呼ばれる。一般的な界面活性剤には親水部と疎水部が含まれるのに対して、コロイド粒子の表面は化学的に一様であるが、それにもかかわらず二種類の液体に対する相対的な濡れ性のバランスによって粒子が界面活性を示す点が興味深い。我々は、コロイド粒子の相対的な濡れ性が、界面吸着のダイナミクスにどのような影響を及ぼすかについて検討した[1]。

具体的には、二種類の液体間の水平な界面に、一方の液体中に含まれる球状コロイド粒子が拡散過程によって吸着する状況を記述するモデルを考案した。自由エネルギーを用いた定式化により、界面での粒子濃度とサブレイヤーでの粒子濃度に関する連立微分・積分方程式を導出した。そのうちの一つは古典的なワード・トルダイ方程式と呼ばれるものである。他方の方程式は界面粒子濃度の時間発展を記述し、相対的な濡れ性パラメータが含まれる。我々は様々な濡れ性パラメータについて、これらの連立方程式を数値的に解くことによって、粒子吸着に要する特徴的時間を求めた。その結果、粒子の吸着性が強いほど吸着は速く進行することがわかった。その際の特徴的な時間はワード・トルダイ方程式の漸近形から導かれるものと一致し、フラムキンの吸着等温式で決まる平衡状態における界面粒子濃度の2乗に比例することがわかった。この結果は、粒子吸着のプロセスが拡散律速で支配されていることを示している。また、長時間の解析により、界面粒子濃度の平衡値からの差と、動的な界面張力は、それぞれ時間の $-1/2$ 乗に依存して減少することも見出した。これらのスケーリング則は実験結果との良い一致を示している。さらに、界面張力と界面粒子濃度を関係付ける状態方程式は、非平衡状態でも一般に成り立つことを数値的に確認した。

<参考文献>

[1] Y. Hirose, S. Komura, and T. Kato, *Prog. Theor. Phys.* **175**, 81 (2008).